

Karakterisasi dan Pemanfaatan Lignin dari Limbah Kraft Black Liquor

Mardiyati¹, Steven¹, dan Alfi Fajar Fazada²

Institut Teknologi Bandung, Jalan Ganesha No. 10 Bandung

Institut Teknologi dan Sains Bandung, Jalan Ganesha Boulevard, Bekasi

Email: mardiyati@material.itb.ac.id

Diterima: 24-Sep-2015 Diperbaiki: 09-Nov-2015 Disetujui: 28-Des-2015

ABSTRAK

Karakterisasi dan Pemanfaatan Lignin dari Limbah Kraft Black Liquor. Kraft black liquor merupakan limbah yang dihasilkan dari proses kraft pulping, dengan lignin sebagai bahan penyusun utama. Limbah black liquor yang tidak diolah dengan baik berpotensi untuk merusak lingkungan. Oleh karena itu, pada penelitian ini, dilakukan pemanfaatan kembali limbah black liquor untuk mengurangi dampak buruk terhadap lingkungan. Lignin merupakan salah satu polimer alam penyusun lignoselulosa, dan berpotensi untuk dimanfaatkan sebagai lem kayu, agen pewarna, aditif, surfaktan, serta prekursor serat karbon. Untuk memanfaatkan lignin sebagai prekursor serat karbon, lignin dengan tingkat kemurnian tinggi harus diperoleh. Pada penelitian ini, dilakukan ekstraksi lignin dari limbah kraft black liquor, kemudian dimurnikan agar dihasilkan lignin dengan tingkat kemurnian tinggi sehingga dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku prekursor serat karbon. Proses ekstraksi lignin dari kraft black liquor dilakukan dengan menggunakan prinsip penurunan pH untuk mengendapkan lignin. Proses pemurnian lignin dilakukan dengan melarutkan lignin ke dalam larutan NaOH dengan konsentrasi 1, 2, 3, dan 4 M. Kualitas pemurnian lignin akan dikarakterisasi FT-IR, serta DSC. Pada penelitian ini, telah berhasil dilakukan ekstraksi lignin dari limbah kraft black liquor. Pemurnian lignin dengan menggunakan NaOH terbukti efektif dan dapat menurunkan kandungan debu dan zat volatil.

Kata kunci: kraft black liquor, lignin, prekursor serat karbon

ABSTRACT

Characterization and Utilization of Lignin from Wastekraft Black Liquor. Kraft black liquor is a waste product from the kraft pulping process, the lignin as a main constituent. Kraft Black liquor which are untreated has the potential to damage the environment. Therefore, this study was carried out reutilization the waste black liquor to reduce harms environmentally. Lignin is a natural polymer constituent of lignocellulose, and has the potential to be used as wood glue, coloring agents, additives, surfactants, and carbon fiber precursor. To utilize lignin

as precursor carbon fibers, lignin with a high degree of purity must be obtained. In this study, kraft black liquor extraction and purification of lignin was carried out, lignin with high purity was produced and can be used as a raw material for carbon fiber precursor. The process of extracting lignin from kraft black liquor is done by using the principle of pH decreased to precipitate lignin. Lignin purification process is carried out by dissolving the lignin into a solution of NaOH at a certain concentration. Lignin purification will be checked with some methods of characterization, such as FT-IR and DSC. In this study, has been successfully carried out the extraction of lignin from kraft black liquor. Purification of lignin by using NaOH proven effective and can reduce the ash content and volatils content of lignin.

Keywords: acidification, characterization, kraft black liquor, lignin, purification

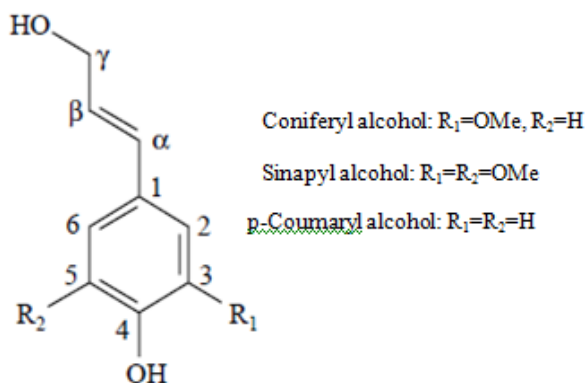
PENDAHULUAN

Limbah hasil kegiatan industri yang tidak diolah dengan baik akan mengakibatkan pencemaran lingkungan yang merugikan [1,2]. Dalam kegiatan industri pembuatan kertas, proses *kraft pulping* merupakan proses yang digemari untuk memisahkan selulosa dari komponen penyusun kayu lainnya, seperti lignin dan hemiselulosa [3-5]. Proses *kraft pulping* akan menghasilkan limbah yang biasa disebut *black liquor* [4], yang mana limbah *black liquor* banyak mengandung lignin [6,7]. Banyak penelitian yang mengembangkan pemanfaatan kembali limbah *black liquor* untuk produksi *biofuels*, plastik, biomaterial [4,5,8,9], dan prekursor serat karbon [10].

Lignin merupakan salah satu material polimer alam yang sangat berlimpah keberadaannya di dunia, setelah selulosa [5,11]. Polimer lignin merupakan komponen penyusun kayu yang hadir bersama-sama selulosa, karbohidrat, dan hemiselulosa [9]. Lignin umumnya hadir dalam 3 bentuk dimensi amorf polimer *methoxylated phenylpropane*, ketiga bentuk itu, yaitu: *coniferyl alcohol*, *synapil alcohol*, dan *p-coumaryl alcohol* yang ditunjukkan pada Gambar 1 [12]. Lignin yang terkandung dalam *black liquor* dapat dipisahkan dengan berbagai cara, yaitu: pereaksi anorganik, asidifikasi, ultrafiltrasi, penukaran ion, koagulasi dengan bahan kimia, flokulasi dengan pemanasan, dan elektrodialisis [1,8].

Diantara berbagai metode yang telah disebutkan di atas, salah satu metode yang paling umum digunakan dalam proses presipitasi lignin adalah metode asidifikasi [3,13,15]. Metode asidifikasi sangat disukai karena metode ini tidak membutuhkan peralatan yang canggih, relatif murah dan mudah [14]. Namun, sebelum hasil lignin yang dipresipitasi dapat digunakan, pemurnian dari lignin perlu dilakukan mengingat kandungan volatil dan debu dari hasil presipitasi masih cukup tinggi [15]. Pemurnian lignin dapat

dilakukan dengan melarutkan kembali lignin kedalam NaOH dan dipresipitasi kembali untuk mendapatkan lignin dengan kemurnian yang lebih tinggi. Pelarutan kembali lignin di dalam NaOH diduga mampu mendifusikan zat *volatil* dan kandungan abu pada lignin. Berdasarkan pengetahuan yang kami miliki, pengaruh konsentrasi NaOH terhadap kemurnian lignin yang dihasilkan baru dilakukan pada penelitian ini.



Gambar 1. Struktur kimia lignin [12]

Dalam penelitian ini akan dibahas mengenai pengaruh konsentrasi NaOH terhadap kandungan debu dan *volatil* dari lignin serta karakteristik dari lignin yang dihasilkan. Karakteristik kimia dan termal dari lignin dikarakterisasi dengan menggunakan *Fourier Transform Spectroscopy* (FTIR) dan *Differential Scanning Calorimetry* (DSC).

METODOLOGI

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini, diantaranya: limbah *kraft black liquor* yang diperoleh dari PT. Riau Andalan Pulp and Paper (RAPP), lignin komersil yang diperoleh dari BIOCHOICE-DOMTAR, bahan kimia, seperti: NaOH dan H_2SO_4 yang diperoleh dari Bratachem, serta $EDTA\ 2Na^+$ diperoleh dari PT. Bumi Indah Medika.

Ekstraksi Kraft Black Liquor

Bahan *kraft black liquor* pada penelitian ini didapat dari PT. Riau Andalan Pulp and Paper (RAPP) yang menggunakan bahan kayu akasia. Limbah *kraft black liquor* difiltrasi menggunakan kertas saring sebelum proses ekstraksi dilakukan, dengan tujuan memisahkan partikel-partikel padat yang terdapat dalam limbah *kraft black liquor*, kemudian pH diukur dari larutan menggunakan pH meter. *Kraft black liquor* hasil filtrasi

kemudian ditambahkan dengan senyawa EDTA 2Na^+ sebanyak 1 gram. Setelah itu, proses asidifikasi dilakukan dengan menggunakan senyawa 2M H_2SO_4 secara perlahan-lahan sampai larutan mempunyai pH 2. Larutan dengan pH 2 difiltrasi untuk memisahkan partikel padat dengan partikel cair, partikel padat yang dihasilkan oleh proses asidifikasi ini adalah lignin yang terpresipitasi dari *kraft black liquor*. Lignin yang terisolasi dari *kraft black liquor*, kemudian dikeringkan dengan cara pemanasan pada $T=55^\circ\text{C}$ sampai berat konstan dalam mesin oven.

Pemurnian Lignin Hasil Isolasi

Pemurnian lignin hasil isolasi dari *kraft black liquor* dilakukan dengan cara melarutkan lignin dalam larutan 1M, 2M, 3M, dan 4M NaOH. Setelah proses pelarutan lignin dalam larutan NaOH selesai dilakukan, lignin yang terlarut dipisahkan dari partikel-partikel padat yang tidak terlarut dengan cara filtrasi menggunakan kertas saring. Larutan lignin hasil filtrasi kemudian dipresipitasi ulang dengan proses asidifikasi dengan menggunakan 2M H_2SO_4 , seperti pada proses ekstraksi *kraft black liquor*. Lignin yang terpresipitasi kemudian dikeringkan dengan cara pemanasan di dalam oven pada suhu 55°C sampai berat konstan.

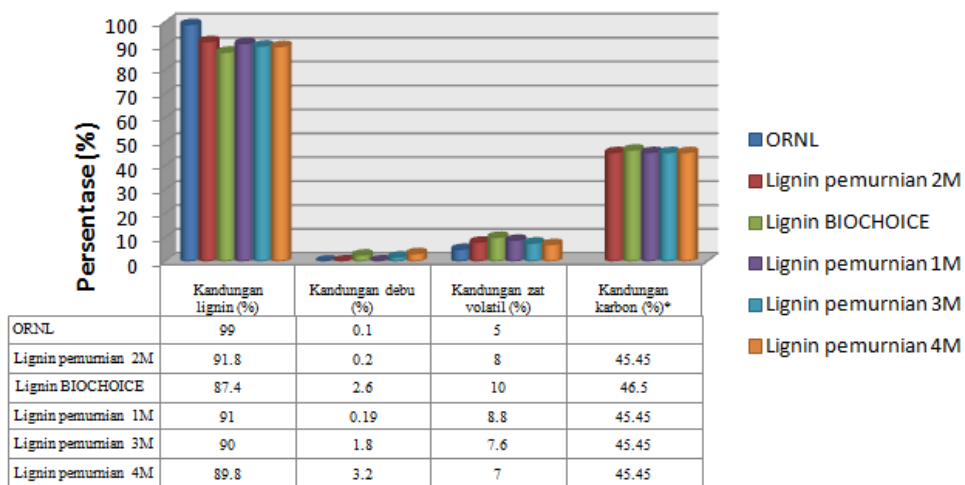
Karakterisasi Lignin

Metode karakterisasi lignin yang dilakukan pada penelitian kali ini, meliputi karakterisasi FT-IR, DSC, kandungan lignin, kandungan abu, kandungan zat volatil, serta kandungan karbon pada lignin. Karakterisasi FT-IR dilakukan di Program Studi Kimia ITB dengan menggunakan alat Shimadzu Prestige 21 yang bertujuan untuk mengetahui gugus fungsi dari lignin. Karakterisasi DSC dilakukan di Program Studi Teknik Kimia ITB dengan menggunakan alat Linseis STA PT 1600 yang bertujuan untuk mengetahui kemurnian dari lignin. Karakterisasi kandungan abu pada lignin mengacu pada Standar TAPPI Test Method T-413 dengan cara pembakaran lignin dalam tanur induksi pada suhu 900°C , kemudian abu yang tersisa dari proses pembakaran dihitung beratnya. Karakterisasi dari kandungan lignin mengacu pada Standar TAPPI T-222. Karakterisasi zat volatil yang terkandung dalam lignin ditentukan dengan cara pemanasan lignin pada tanur induksi pada suhu 250°C selama 6 jam dan dihitung selisih berat awal dengan berat akhir lignin. Sementara perhitungan kandungan karbon dalam lignin dilakukan dengan cara perhitungan teoritik yang mengacu pada data FT-IR.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Dalam penelitian ini, lignin yang telah diekstraksi dimurnikan dengan NaOH 1, 2, 3, dan 4 M. Kandungan debu dan zat volatil dari lignin dikarakterisasi melalui uji fisik lignin. Pengaruh proses pemurnian terhadap sifat kimia dan termal lignin yang dihasilkan dipelajari dengan menggunakan FTIR dan DSC. Hasil pengujian dan analisis uji fisik lignin, analisis karakterisasi dengan menggunakan FTIR dan DSC dipaparkan dalam sub bab berikut.

Analisis Uji Fisik Lignin



*dihitung secara teoritik lewat analisis FTIR

Gambar 2. Data uji fisik lignin

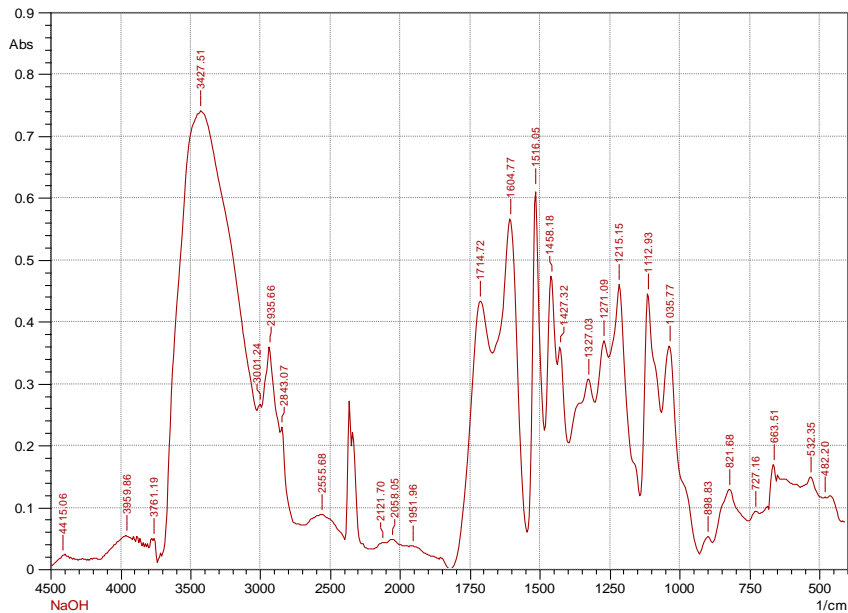
Hasil penelitian mengenai pengaruh konsentrasi NaOH terhadap kandungan debu dan volatil pada lignin dapat dilihat pada Gambar 2. Pada penelitian ini, kandungan lignin BIO-CHOICE dan ORNL digunakan sebagai standar untuk mengukur kualitas dari lignin yang dihasilkan. Berdasarkan hasil yang diperoleh, kandungan *volatil* dan debu dari lignin yang dihasilkan masih lebih tinggi dibandingkan dengan lignin ORNL dan lebih rendah dibandingkan dengan lignin BIO-CHOICE. Dari hasil yang didapatkan, kandungan debu dari lignin yang dihasilkan telah mendekati lignin ORNL, namun kandungan *volatil* dari lignin yang dihasilkan masih jauh lebih tinggi dibandingkan dengan kandungan *volatil* lignin ORNL. Selain itu, peningkatan konsentrasi NaOH juga dapat meningkatkan kandungan debu dari lignin yang dimurnikan. Peningkatan kandungan debu yang signifikan terjadi pada konsentrasi pemurnian sebesar 3M. Peningkatan kandungan debu seiring dengan peningkatan konsentrasi NaOH diakibatkan adanya

gugus Na yang dapat menjadi salah satu zat penyusun kandungan debu di dalam lignin apabila tidak dapat dibersihkan dengan baik. Oleh karena itu, peningkatan konsentrasi NaOH pada saat pencucian berpotensi meningkatkan kandungan debu pada lignin.

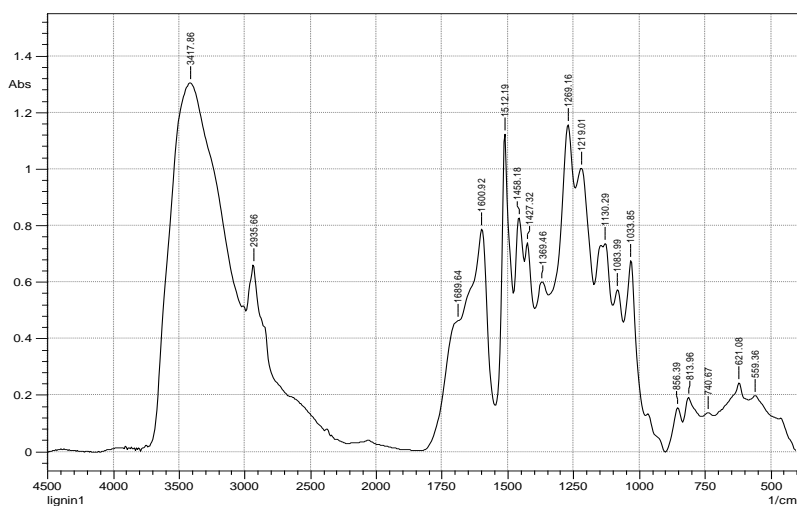
Selain itu, dari Gambar 2, dapat disimpulkan juga bahwa seiring dengan peningkatan konsentrasi NaOH, kandungan zat volatil yang terdapat pada lignin semakin menurun. Penurunan kandungan zat volatil pada lignin diakibatkan karena semakin tinggi konsentrasi NaOH, mampu mengionisasi lignin menjadi fraksi-fraksi yang lebih kecil [15]. Semakin kecil fraksi-fraksi dari lignin menyebabkan zat-zat volatil yang terjebak di dalam struktur lignin mampu berdifusi keluar dari lignin, sehingga kandungan zat volatil dari lignin akan menurun.

Analisis FT-IR

Hasil analisis FT-IR dari sampel lignin yang dimurnikan dengan 2M NaOH dan sampel lignin komersil ditunjukkan masing-masing pada Gambar 3 dan Gambar 4. Pengujian FTIR pada sampel lignin dilakukan dengan tujuan untuk mengidentifikasi gugus fungsi pada lignin serta mengetahui jenis monomer yang dominan menyusun lignin dari kayu akasia.



Gambar 3. Hasil spektrum lignin pemurnian 2M NaOH



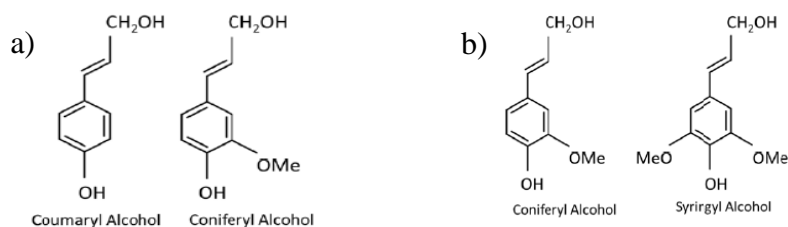
Gambar 4. Hasil spektrum lignin komersil BIOCHOISE-DOMTAR

Tabel 1. Nilai absorbansi spektrum IR dari kedua jenis lignin

No	Lignin BIOCHOICE-DOMTAR	Lignin pemurnian 2M NaOH	Bilangan Gelombang (cm^{-1})*	Gugus Fungsi*
1	3417	3427	3450-3400	Rentangan O-H
2	2935	2935	2940-2900	Vibrasi rentangan C-H
3	-	2843	2890-2800	Grup tersier C-H
4	1689	1714	1715-1680	Rentangan C=O tak terkonjugasi dengan karbonil
5	1600	1604	1605-1600	Vibrasi cincin aromatik
6	1512	1516	1515-1505	Vibrasi cincin aromatik
7	1458	1458	1470-1460	Deformasi C-H (asimetri)
8	1427	1427	1430-1425	Vibrasi cincin aromatik
9	-	1327	1330-1325	Vibrasi cincin siringil
10	1269	1271	1265-1275	Vibrasi cincin guasil
11	1219	1215	1230-1110	Rentangan C-O (grup phenolic hidroksil)
12	1033	1035	1085-1030	Deformasi C-O-C dan C-O (grup metoksil)

Ciri khas dari struktur lignin adalah adanya gugus cincin aromatik, grup fenolik hidroksil dan grup metoksil. Dari Tabel 1, gugus cincin aromatik ditunjukkan pada bilangan gelombang $1515\text{-}1505\text{ cm}^{-1}$, sedangkan grup fenolik hidroksil pada bilangan gelombang $1230\text{-}1110\text{ cm}^{-1}$, dan grup metoksil pada bilangan gelombang $1085\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$ yang semuanya dimiliki

oleh kedua jenis sampel. Unsur prazat penyusun lignin akan bergantung dari jenis tumbuhannya. Lignin yang dihasilkan dari tumbuhan *softwood* akan mempunyai unsur prazat penyusun seperti *coniferyl alcohol* dan juga *p-coumaryl alcohol* sedangkan pada jenis tumbuhan *hardwood* unsur prazat penyusun dari lignin adalah *coniferyl alcohol* dan *sinapyl alcohol* [17]. Lignin hasil isolasi dan pemurnian dari *kraft black liquor* PT. RAPP merupakan lignin jenis *hardwood*, ini dikarenakan lignin hasil isolasi dan pemurnian memiliki gugus siringil pada bilangan gelombang 1327 cm^{-1} dan gugus guasil pada bilangan gelombang 1271 cm^{-1} (Gambar 3), yang berarti lignin hasil isolasi dan pemurnian dari *kraft black liquor* PT. RAPP mempunyai unsur prazat penyusun *coniferyl alcohol* dan *sinapyl alcohol*. Sementara, untuk lignin yang diperoleh dari BIOCHOICE-DOMTAR, gugus siringil tidak ditemukan, hanya gugus guasil yang ditemukan pada bilangan gelombang 1269 cm^{-1} . Hal ini mengindikasikan bahwa unsur prazat penyusun lignin adalah *coniferyl alcohol* dan *p-coumaryl alcohol* yang berarti lignin BIOCHOICE-DOMTAR merupakan lignin yang dihasilkan dari tanaman jenis *softwood*. Gambar 5 mengilustrasikan unsur prazat penyusun dari tumbuhan jenis *hardwood* dan *softwood* [1].



Gambar 5. Prazat a) *softwood*, b) *hardwood*

Selain itu pada sampel lignin yang dimurnikan dengan 2M NaOH, terdapat gugus Si-H dan S-H stretching yang ditunjukkan oleh spektrum $1900\text{-}2150\text{ cm}^{-1}$ dan 2500 cm^{-1} , seperti yang tampak pada Gambar 3 [17]. Hal tersebut menunjukkan salah satu penyusun kandungan debu dari lignin yang diekstraksi adalah silika, sedangkan volatil dari lignin kemungkinan memiliki kandungan sulfur yang cukup tinggi. Selain itu, walaupun pada lignin BIOCHOICE-DOMTAR masih memiliki kandungan debu dan volatil namun pada spektrum lignin BIOCHOICE-DOMTAR tidak muncul puncak pada bilangan gelombang $1900\text{-}2150\text{ cm}^{-1}$ dan 2500 cm^{-1} . Hal tersebut kemungkinan diakibatkan perbedaan jenis kandungan debu dan volatil yang terdapat didalam lignin BIOCHOICE-DOMTAR.

Analisis DSC

Karakterisasi menggunakan DSC dilakukan pada sampel lignin untuk mengetahui pengaruh proses pemurnian lignin terhadap temperatur transisi gelas (T_g) dari sampel lignin yang dihasilkan. Pengujian ini dilakukan untuk mempelajari pengaruh zat volatil yang masih tertinggal di dalam lignin terhadap temperatur transisi gelas pada lignin. Hasil analisis DSC dari sampel lignin RAPP yang dimurnikan dengan NaOH dan lignin BIOCHOICE-DOMAR ditunjukkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Data suhu transisi gelas (T_g) dari setiap sampel lignin

Sampel	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
Lignin BIOCHOICE-DOMTAR	200
Lignin pemurnian 1M	205
Lignin pemurnian 2M	210
Lignin pemurnian 3M	214
Lignin pemurnian 4M	220

Dari Tabel 2 terlihat bahwa semakin tinggi konsentrasi NaOH yang digunakan, maka T_g lignin dari limbah *black liquor* PT. RAPP semakin tinggi. Peningkatan T_g kemungkinan karena terjadinya pengurangan kandungan volatil di dalam lignin. Kandungan volatil yang terjebak di dalam lignin kemungkinan dapat mengurangi jumlah ikatan sekunder yang terbentuk pada lignin saat proses koagulasi. Semakin sedikit jumlah ikatan sekunder yang terdapat di dalam polimer dapat menyebabkan penurunan temperature transisi gelas pada polimer [19]. Oleh karena itu, pengurangan jumlah kandungan zat volatil dapat meningkatkan T_g pada lignin, yang mana kandungan *volatile* pada lignin akan sangat bergantung pada proses pemurnian lignin. Hal tersebut juga mendukung hasil analisis DSC dari lignin BIOCHOICE-DOMTAR. Akibat jumlah kandungan volatil dari lignin BIOCHOICE-DOMTAR lebih tinggi dibandingkan lignin yang dimurnikan menyebabkan T_g dari lignin BIOCHOICE-DOMTAR lebih rendah dibandingkan dengan lignin RAPP yang telah dimurnikan.

KESIMPULAN

Pada penelitian ini telah berhasil dilakukan ekstraksi dan pemurnian lignin yang diolah dari limbah *kraft black liquor* PT. Riau Andalan Pulp and Paper (RAPP). Lignin yang terkandung dalam limbah *black liquor* PT. RAPP dapat diekstraksi dengan menggunakan metode asidifikasi. Kemurnian lignin tertinggi diperoleh ketika lignin dimurnikan dengan NaOH 2 M. Semakin

tinggi konsentrasi NaOH pada saat pemurnian akan meningkatkan kandungan debu, menurunkan kandungan zat volatil dan meningkatkan temperatur transisi gelas lignin.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih diberikan kepada PT. RAPP atas penyediaan bahan baku lignin, Program Studi Kimia dan Teknik Kimia yang telah membantu dalam melakukan karakterisasi FT-IR dan DSC-TGA.

DAFTAR PUSTAKA

- [1]. Sjostrom E. Wood chemistry: Fundamentals and application. Academic Press. New York-USA; 1981.
- [2]. Santoso AS. Kualitas kopolimer lignin fenol formaldehida sebagai perekat kayu lapis. *Majalah Polimer Indonesia* 2001;4(1&2).
- [3]. Fengel D, Wegener G. Lignin: Chemistry, ultrastructure, reaction. Walter de Gruyter, Berlin; 1989.
- [4]. Olson J. Separation of lignin and hemicellulose from black liquor and pre-treated black liquor by nanofiltration. Lund University. Sweden; 2013.
- [5]. Sun R. Molecular characteristics of kraft-AQ pulping lignin fractioned by sequential organic solvent extraction. Beijing Forestry University. China; 2010.
- [6]. Ohman F. Separation of lignin and hemicellulose from black liquor. AFORE Workshop, Stockholm; 2011.
- [7]. Wallberg O. Design of ultrafiltration process for extraction of lignin from kraft black liquor. Lund University. Sweden; 2006.
- [8]. Ariani A. Isolasi lignin dari lindi hitam proses pemasakan pulp soda dan sulfat. Tugas Akhir. IPB, Indonesia; 2007.
- [9]. Crestini, C. Conversion of lignin: Chemical technologies and biotechnologies. Tor Vergata University. Italy; 2011.
- [10]. STP Team. Transportations solution using carbon fiber. Oak Ridge National Laboratory. USA; 2010.
- [11]. Chien, M. Commercial Viability Analysis of lignin based carbon fiber. Thesis. Simon Fraser University; 2014.
- [12]. Ragauskas AJ. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. Institute of Paper Science and Technology. Georgia Institute of Technology. USA; 2004

- [13]. Zhu W. Equilibrium of lignin precipitation. Thesis. Chalmers University of Technology, Sweden; 2013.
- [14]. Norgren M. On the physical chemistry of kraft lignin: Fundamental and applications. Ph.D thesis, Lund university; 2001.
- [15]. Sameni J. Impurities in Industrial lignin. *BioResources* 2014;9(1):725-37.
- [16]. Jingjing L. Isolation of Lignin From Wood. Saimaa University of Applied Science, Imatra, Finlandia; 2011.
- [17]. Sixta H. Handbook of pulp. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany; 2006.
- [18]. Stuart HB. Infrared spectroscopy: Fundamental and application. John Wiley & Sons, Ltd, UK; 2009.
- [19]. Strong AB. *Plastics: Materials and processing* (3rd edition). Prentice Hall, USA; 2013.